Ueber die

Einwirkung des Furoïns auf Orthodiamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen

von

Hinderikus Büsscher
aus Nieuw-Beerta.

Erlangen 1892.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. O. Fischer.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0068

Geschichtlicher Teil.

Das Furfurol ist eine farblose, nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. Es siedet nach Schiff[1]) bei 160,4° bis 160,5°; es ist in Alkohol leicht löslich. Es reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure, zeigt sich überhaupt in seinem Verhalten vollständig analog den aromatischen Aldehyden, nur ist es etwas saurer. Die Aehnlichkeit des Furfurols[2]) mit dem Bittermandelöl äussert sich am auffallendsten bei ihren Ammoniakderivaten. Beide Verbindungen liefern im Gegensatz zu den meisten Aldehyden der Fettreihe mit Ammoniak direkt das Hydrobenzamid und Furfuramid, welche weiter in Amarin resp. Furfurin umgewandelt werden. Dargestellt[3]) wird das Furfurol durch Destillation von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure. Es sind nun mit dem Furfurol viele Condensationen gemacht worden, die denen des Benzaldehyds ganz analog sind.

Zur Darstellung des Furoïns[4]) wird von E. Fischer das Verfahren eingeschlagen, welches der von Zincke[5]) angegebenen Vorschrift zur Gewinnung des Benzoins sehr ähnlich ist. „40 Th. Furfurol werden in 30 Th. Alkohol und 80 Th. Wasser gelöst und mit 4 Th. Cyankalium 30—40 Minuten am Rückflusskühler gekockt". Die Lösung färbt

---

1) Ann. 220, 103.
2) E. Fischer: Ber. 13, 1334.
3) Ann. 116, 257; 156, 198.
4) Ber. 13, 1335; Ann. 211, 218.
5) Ann. 198, 150.

sich rotbraun und scheidet nach längerem Stehen rötlich gefärbte Krystalle ab. Diese sammelt man auf ein Filter, wäscht sie mit Wasser und sodann mit wenig Alkohol und krystallisirt sie aus einer Mischung von Alkohol und Toluol um. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man das Furoïn in wenig gefärbten Krystallen, die bei 135° schmelzen. Es ist im heissem Wasser und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol, leicht in Toluol. Wird das Furoïn mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, so entsteht das Acetylfuroïn. Dieses schmilzt bei 76 bis 77°, es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser und Ligroïn sehr schwer löslich.

Durch Oxydation des Furoïns in alkalischer Lösung entsteht das Furil [1]), welches dem Benzil entspricht. Zu diesem Zwecke wird das Furoïn in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung rasch abgekühlt. Die dadurch sich abscheidenden feinen Krystalle werden wieder in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Nachdem man diese Lösung mit Wasser verdünnt hat, kühlt man sie auf 0° ab und leitet solange einen kräftigen Luftstrom durch, bis sie eine schmutzig braune Färbung bekommt, welche Reaktion das Ende der Oxydation anzeigt. Man filtrirt nun, wäscht die erhaltenen Krystalle mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Auf diese Weise erhält man goldgelbe Nadeln, die bei 162° schmelzen. Das Furil ist in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Chloroform sehr leicht löslich. Beim Schütteln der kalten alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wird das Furil reducirt zu Furoïn, welches dann aber bald wieder oxydirt wird. Wie das Benzil durch Schmelzen mit Kali in Benzilsäure [2]) umgewandelt wird, so geht auch das Furil in die sehr unbeständige Furilsäure [3]) durch Alkalien über. Die Furilsäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, wird aber von Alkohol, Aether und Alkalien

1) Ann. 211, 221.
2) Ber. 14, 326.
3) Ann. 211, 222.

sehr leicht aufgenommen. Conc. Schwefelsäure löst sie zum Unterschied von den gebromten Furilsäuren, welche wie die Benzilsäure von derselben mit dunkelroter Farbe gelöst werden, mit dunkelbrauner Farbe. Mit Brom liefert das Furil ein Additionsprodukt, das

Furiloctobromid [1]).

Es entsteht, indem man in stark abgekühltes und von Wasser und Säure sorgfältig gereinigtes Brom langsam Furil unter Umschütteln einträgt. Ein Teil des Octobromids scheidet sich sofort in Krystallen ab, den Rest erhält man durch Abdampfen des Broms auf dem Wasserbade als krystallinische Masse. Gereinigt wird das Produkt durch Auswaschen mit kaltem Alkohol. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich, in siedendem Chloroform etwas leichter. Es schmilzt bei 185° unter völliger Zersetzung, und es bleibt als Rückstand ein dunkel gefärbtes Oel, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Dasselbe besteht aus Dibromfuril und Monobromfuril.

Das Dibromfuril [2]) wird dargestellt, indem man das trockne Furiloctobromid auf 200° erhitzt, bis nur noch wenig Bromwasserstoff entwickelt wird. Den Rückstand löst man in siedendem Alkohol und behandelt die Lösung so lange mit Tierkohle, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Filtrirt man nun die Tierkohle ab, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das Dibromfuril in goldgelben Blättchen ab, die bei 183 bis 184° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich, Alkalien und Barytwasser lösen sie in der Siedehitze leicht und verwandeln sie in Dibromfurilsäure [3]).

Das Monobromfuril [4]) bleibt bei der Reinigung des Dibromfurils in der alkoholischen Mutterlauge zurück. Nach-

---

1) Ann. 211, 224.
2) Ann. 211, 225.
3) Ann. 211, 226.
4) Ann. 211, 227.

dem man dieselbe stark eingeengt hat, scheiden sich allmählich Krystalle ab, die mit Wasser ausgekocht werden. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich dann das Monobromfuril in gelben Blättchen ab, die auch in siedenden Alkalien leicht löslich sind und von denselben in eine Furilsäure umgewandelt werden.

Mit Benzaldehyd liefert das Furfurol das Benzfuroïn[1]), ein sog. gemischtes Benzoïn. Es entsteht, indem man ein Gemisch von Furfurol und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Cyankalium einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Die beim Erkalten sich abscheidende krystallinische Masse wird zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, dann aus Wasser und Benzol und schliesslich wieder aus Alkohol. Das Benzfuroïn krystallisirt in feinen Prismen, ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser und Ligroïn schwer löslich. Es schmilzt bei 137—139°. Gegen starke Säuren ist es beständiger als das Furoïn, in alkoholichem Kali ist es leicht mit dunkelroter Farbe löslich. Oxydationsmittel wirken auf das Benzfuroïn verschiedenartig ein. Durch atmosphärische Luft wird es in alkalischer Lösung in Benzoësäure umgewandelt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Benzaldehyd. Durch alkalische Kupferlösung wird das Benzfuroïn zu Benzfuril[2]) oxydirt. Durch die von E. Fischer[2]) beschriebene Operation erhält man dasselbe als gelbes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Das Benzfuril ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 41° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Benzfurilsäure. Nach der von E. Fischer[3]) angewandten Methode scheidet sich dieselbe in fast farblosen kurzen Prismen ab. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht, in Ligroïn schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutroter Farbe, die bald braunrot wird. Wurde dagegen die Säure zuvor in Aether gelöst, so ent-

1) Ann. 211, 228.
2) Ann. 211, 229.
3) Ann. 211, 231.

steht nach dem Verdunsten desselben beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung, die bald in blauviolett umschlägt.

Von O. Fischer[1]) ist mit Furfurol und Dimethylanilin eine Condensation gemacht worden. Er erhielt als Condensationsproduct eine Base, welche mit den aus aromatischen Aldehyden und Dimethylanilin erhaltenen Körpern sehr nahe verwandt ist. Zur Darstellung derselben verfährt er genau nach der von ihm für die Bildung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans[2]) angegebenen Vorschrift. Ein Gemisch von Furfurol und Dimethylanilin wird in einer Porzellanschale unter gutem Umrühren allmählich mit festem, trockenem Chlorzink versetzt. Die Masse färbt sich alsbald unter Erwärmen rotbraun und wird zu einem dicken Brei. Man fügt jetzt etwas Wasser hinzu und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Furfurol fast verschwunden ist und eine Probe sich in verdünnter Salzsäure löst. Darauf leitet man durch die Masse einen kräftigen Dampfstrom. Anstatt das Gemisch von Furfurol und Dimethylanilin in einer Porzellanschale zu erhitzen, kann man dasselbe in Alkohol lösen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade diese Lösung erhitzen. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann Wasserdampf eingeleitet. Die nach dem Einleiten von Wasserdämpfen erhaltene rötlichbraune Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhält man schwach gefärbte Nadeln, die sich an der Luft allmählich rötlichbraun färben. Der Körper schmilzt bei 83°, ist in Aether, Alkohol und Ligroïn leicht löslich, unlöslich in Wasser. Die Base löst sich in verdünnten Säuren farblos, starke Salpetersäure löst sie mit rotgelber Farbe, rauchende Salpatersäure wirkt sehr heftig auf sie ein. Kalte concentrirte Schwefelsäure bewirkt rotbraune Lösung, die in der Wärme dunkler wird und grünlichgelb

1) Ann. 206, 141. Ber. d. deutsch. chem. G. 10, 1626.
2) Ann. 206, 122 u. 123.

fluorescirt. Kräftige Oxydationsmittel führen die Base in einen schmutziggrünen Körper über. Durch Chloranil wird ein grüner Farbstoff gebildet, der dem Malachitgrün sehr ähnlich ist.

Brom absorbirt die Base nach O. Fischer[1]) leicht unter Bildung eines rotbraunen Pulvers von der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_2O+Br_2$. Die rotbraune Farbe geht bei weiterer Einwirkung von Brom in eine grüne über und der Körper verharzt schliesslich zu einer dunklen Masse. Hieraus lässt sich eine gebromte Base auf Zusatz von Alkali abscheiden in Form von dunkelgrünen Flocken. Die wird von concentrirter Salzsäure mit rotgelber, von concentrirter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe gelöst; verdünnte Schwefelsäure nimmt sie mit grüner Farbe auf.

Durch Einwirkung von Aldehyd oder Paraldehyd auf Furfurol bei Gegenwart verdünnter Natronlauge entsteht nach Schmidt[2]) Furfuracroleïn: Wird eine Mischung von Aldehyd und Furfurol mit verdünnter Natronlauge versetzt, so scheidet sich beim Erwärmen derselben auf 50—60° ein gelb gefärbtes Oel ab, das sich allmählich dunkler färbt und schliesslich in eine braune dickflüssige Masse übergeht. Wird nun, bevor die Farbe des Oeles braun geworden ist, die Natronlauge durch Weinsäure neutralisirt, so scheidet sich das Oel in grösserer Menge aus. Wird dieses Oel der Destillation unterworfen, so scheiden sich in dem Destillat weisse Nadeln aus. Man schüttelt nun die Flüssigkeit mit Aether aus, destillirt diesen ab und fractionirt das zurückbleibende Oel. Das beim Erhitzen auf 210° zurückbleibende Oel lässt man erkalten, wodurch es zu einer Krystallmasse erstarrt. Wird diese nun in heissem Wasser am Rückflusskühler gelöst und die Lösung mit Tierkohle behandelt, so scheiden sich aus dem Filtrat fast weisse Nadeln ab, welche nach Zimmt riechen und bei 51° schmelzen. Sie sind in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schwer

1) Ann. 206, 144.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 13, 2342.

in kaltem Wasser. Das Product besitzt die Eigenschaft, eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung rot violett zu färben, zeigt überhaupt den Character eines Aldehyds.

Ferner hat Schmidt[1]) durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Furfurol nach derselben Methode, welche von ihm zur Darstellung des Furfuracroleïns angegeben wurde, Furfurcrotonaldehyd erhalten. Das Product ist ein schwach gelbliches, stark lichtbrechendes, nach Zimmt riechendes Oel, welches wie das Furfuracroleïn die charakteristische Eigenschaft besitzt, eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung zuerst intensiv gelb, dann aber violettrot zu färben.

Im folgenden wird nun dargelegt, wie das Condensationsproduct Furoïn auf Orthodiamine einwirkt.

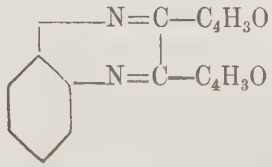
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 13, 2343.

Experimenteller Teil.

Es wurden gleiche Moleküle Furoïn und Ortho-Phenylendiamin im Einschlussrohr drei bis vier Stunden auf 150° erhitzt. Die Schmelze (Druck war im Rohr nicht vorhanden) wurde in heissem Alkohol gelöst: beim Erkalten scheiden sich allmählich Krystalle ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelb gefärbte Nadeln, die bei 134° schmelzen. Sie sind in Aether, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich, in Alkohol schwerer, sehr schwer in Ligroïn. Die ätherische Lösung und die Lösung in Chloroform zeigen eine prächtig blaue Fluorescenz, die alkoholische eine grünblaue, die Lösung in Benzol und Ligroïn eine blaue mit einem Stich ins Violette.

Nach der Analyse ist der Körper von folgender Constitution:



0,2049 g Substanz gaben 0,5505 CO_2 und 0,0765 H_2O; 0,2049 lieferten bei 20° und 738 mm Barometerstand 19,5 cbcm N.

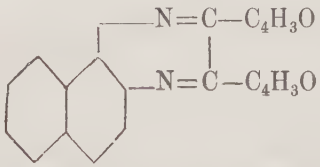
Berechnet:		Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$ Gefunden:
C	73,3	73,2
H	3,8	4,1
N	10,6	10,56

Bei der Einwirkung des Furoïns auf Ortho-Phenylendiamin in einer Kohlensäureatmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen resultirte derselbe Körper.

Furoïn und Naphtylendiamin.

Gleiche Moleküle derselben wurden im Einschlussrohr einmal in gewöhnlicher Luft, dann auch in einer Kohlendioxydatmosphäre vier Stunden lang auf 200° erhitzt. Druck war in beiden Röhren nicht vorhanden. In beiden Fällen löst man die Schmelze in heissem Alkohol und lässt erkalten. Dabei scheidet sich eine Krystallmasse ab, die noch weiter gereinigt werden muss. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln, die bei 147° schmelzen. Sie sind in Alkohol ziemlich schwer löslich, sehr schwer in Aether und Ligroïn, werden aber von Benzol und Chloroform sehr leicht aufgenommen. Alle Lösungen zeigen eine prächtig grünblaue bis blaue Fluorescenz.

Der Analyse gemäss hat der Körper folgende Constitution:



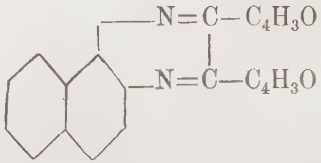
0,1859 g Substanz lieferten 0,5233 g CO_2 und 0,0708 H_2O; 0,2347 g Substanz bei 21° und 741 mm Barometerstand 18,3 cbcm Stickstoff.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2O_2$:
C	76,77	76,9
H	4,23	3,8
N	8,66	8,97

Furil und Naphtylendiamin.

Man erhitzt gleiche Moleküle in alkoholischer Lösung in offenem Gefässe einige Zeit auf dem Wasserbad. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich Nadeln ab, die durch

Umkrystallisiren aus Alkohol eine goldgelbe Farbe annehmen. Die Substanz schmilzt bei 147°, ist in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, in Alkohol ziemlich schwer, sehr schwer in Aether und Ligroïn, welche Lösungen alle prächtig blaugrün fluoresciren. Dieser Körper hat dieselben Eigenschaften wie der aus Furoïn und Naphtylendiamin und ist, wie die Analyse ergibt, vollständig mit demselben identisch:

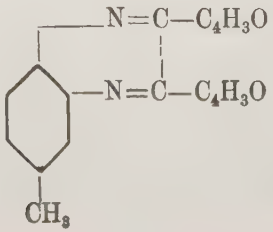


0,2553 g Substanz gaben 0,718 CO_2 und 0,0908 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2O_2$:
C	76,6	76,9
H	3,94	3,8

Furoïn und Toluylendiamin.

Nachdem man gleiche Moleküle im Einschlussrohr vier Stunden auf 150° erhitzt hat, löst man die Schmelze in siedendem Alkohol. Die beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Krystallmasse krystallisirt man aus Alkohol oder besser aus Ligroïn um. Auf diese Weise erhält man schön gelb gefärbte Prismen, die bei 121° constant schmelzen. Der Körper ist in Benzol, Aether, Chloroform leicht löslich, schwerer in Alkohol und wird von Ligroïn sehr schwer aufgenommen. Alle Lösungen zeigen eine prächtig grünblaue Fluorescenz. Hat man das Einschlussrohr vorher mit Kohlendioxyd gefüllt, so resultirt ein Körper mit denselben Eigenschaften; beiden kommt nach der Analyse folgende Constitution zu:



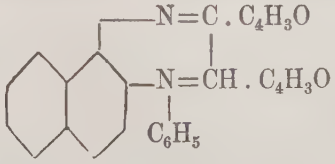
0,2378 g Substanz lieferten 0,641 CO_2 und 0,0952 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_2$:
C	73,5	73,9
H	4,44	4,34

Diese vorher beschriebenen Körper gehören zu den Chinoxalinen; sie besitzen schwach basische Eigenschaften. Zum Unterschied von den von Hinsberg[1]) beschriebenen Chinoxalinbasen geben sie mit Säuren keine Salze und werden durch Reductionsmittel, wie Natriumamalgam nicht zu dihydrirten Basen reducirt. Andere Resultate haben die Condensationen von Furoïn mit den substituirten Orthodiaminen gegeben: hierbei wurden direct Dihydrobasen erhalten.

Furoïn und Phenyl-Naphtylendiamin.

Gleiche Moleküle von Furoïn und Phenylnaphtylendiamin wurden im Einschlussrohr 4 Stunden auf 180° erhitzt. Man löst die Schmelze in siedendem Alkohol und lässt erkalten. Dabei scheiden sich Krystalle aus, die zur Analyse noch umkrystallisirt werden. Durch Wiederholen dieser Operation erhält man aus Alkohol gelbe Nadeln, aus Ligroïn gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, die bei 176° schmelzen. Der Körper ist in Benzol und Chloroform leicht löslich, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Alle Lösungen zeigen eine charakteristische, prächtig grüngelbe Fluorescenz. Wie die Analyse ergeben hat, ist die Constitution folgende.



Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
C 80,00	79,99
H 4,6	4,83

0,1902 g Substanz lieferten 0,5579 CO_2 und 0,0827 H_2O.

1) Ann. 237, 335.

$C_{26}H_{18}N_2O_2$. HCl: Man erhält das salzsaure Salz, indem man in die ätherische Lösung getrocknete Salzsäure einleitet. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Salz in bordeauxroten Nadeln ab. Von Wasser wird es zersetzt, ist löslich in Alkohol.

0,277 g Substanz gaben 0,097 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 8,32	8,3

Platinsalz. Wird die concentrirte alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Platinchloridlösung versetzt, so fällt ein bräunlicher krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung:

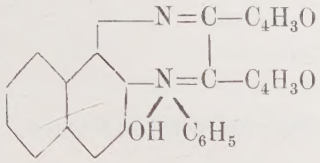
$$2C_{26}H_{18}N_2O_2,\ HCl + PtCl_4.$$

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte: 0,3653 g Substanz gab 0,0589 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 16,5	16,12

Oxydation des aus Furoïn und Phenyl-o-naphthylendiamin entstehenden Productes.

Man löst die Dihydrobase in siedendem Alkohol und gibt zu der heissen Lösung, nachdem man sie mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert hat, wässriges Eisenchlorid im Ueberschuss hinzu. Die Lösung wird zunächst braunrot, dann gelblich und scheidet nach einiger Zeit beim Erkalten ein eisenhaltiges Salz in Form glänzender gelbroter Nadeln aus. Man löst nun dieses Eisensalz in Wasser, versetzt mit überschüssigem Alkali und extrahirt mit Aether die gebildete Azoniumbase. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Base als krystallinische Masse zurück, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man schön gelbe Prismen mit grünlichem Schimmer. Die Base ist in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Alkohol, Ligroïn und Eisessig. Die Lösungen in Aether, Benzol und Chloroform zeigen eine prächtig grüngelbe Fluorescenz. Der Körper schmilzt bei 160° und hat folgende Constitution:



0,1798 g Substanz lieferten 0,506 CO_2 und 0,078 H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2O_3$:		Gefunden:
C	76,84	76,74
H	4,4	4,82

Bestimmung des Eisens in dem Eisensalz des Körpers aus Furoïn und Phenyl-o-naphtylendiamin.

Das Eisen wurde aus der wässrigen Lösung durch Ammoniak als Eisenoxydhydrat gefällt und als Eisenoxyd gewogen.

0,48 g Substanz gaben 0,0658 Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2O_3+FeCl_3$:		Gefunden:
Fe	9,85	9,5

Benzolazo-β-tolylnaphtylamin.

Zur Darstellung dieses Azofarbstoffes führt man 5 g Anilin in verdünnter salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid über, verdünnt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol und setzt sie langsam und unter gutem Schütteln zu einer noch warmen Lösung von 12 g Tolyl-β-naphtylamin in 250 g Alkohol. Das Azoderivat scheidet sich sofort krystallinisch aus. Es ist in Eisessig sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. Zur völligen Reinigung krystallisirt man es aus Alkohol oder Eisessig um; es bildet dünne glänzende intensiv rote Blättchen, die bei 156° schmelzen.

0,2093 g Substanz lieferten bei 20° und 730 mm Barometerstand 24,2 cbcm N.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N 12,46	12,56

Tolylnaphtylendiamin.

Um dieses Diamin darzustellen, reducirt man zunächst das Benzolazo-β-tolylnaphtylamin mit Zinnchlorür. Zu dem Zweck werden 10 g des Farbstoffes in 100 g Alkohol und 15 g Eisessig gelöst und diese warme Lösung mit der Auflösung von 20 g Zinnchlorür in 20 g Eisessig vermischt. Man erwärmt das Gemisch, bis die rote Farbe verschwunden ist. Setzt man nun Salzsäure im Ueberschuss zu, so scheidet sich das salzsaure Salz der Amidoverbindung in weissen Nadeln ab. Man filtrirt nun, löst das Salz in verdünnter Natronlauge und extrahirt die freie Base mit Aether. Beim Verdunsten desselben bleibt das Tolynaphtylendiamin in Form von schwach rötlich gefärbten Nadeln zurück. Zur Analyse wird es aus Ligroïn umkrystallisirt; man erhält auf diese Weise schneeweisse zu Büscheln vereinigte Nadeln, die beim Liegen an der Luft sehr bald eine rötliche Farbe annehmen. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, wird dagegen von Alkohol leicht, von Ligroïn schwerer aufgenommen. Sie schmilzt bei 146—147°.

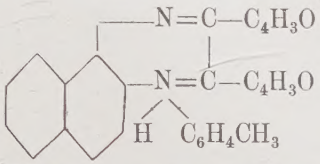
0,1138 g Substanz gaben bei 21° und 743 mm Barometerstand 11,5 cbcm N.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N 11,29	11,241

Furoïn und Tolylnaphtylendiamin.

Gleiche Moleküle derselben wurden im Einschlussrohr vier Stunden auf 160—170° erhitzt. Man löst die Schmelze in siedendem Alkohol und lässt erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Nädelchen, die bei 186° schmelzen. Der Körper ist in Chloroform sehr

leicht löslich, leicht in Benzol, wird dagegen von Alkohol, Aether und Ligroïn schwer aufgenommen. Alle Lösungen zeigen eine charakteristische prächtig grüngelbe Fluorescenz. Der Analyse gemäss hat der Körper folgende Zusammensetzung:



0,163 g Substanz lieferten 0,4777 CO_2 und 0,0772 H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{20}N_2O_2$:		Gefunden:
C	80,19	79,92
H	4,95	5,26

Diese am Amidrest substituirten Dihydrochinoxaline sind schwache Basen, sie geben Salze mit einem Molekül einer einbasischen Säure. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid werden sie in die entsprechende Azoniumbase übergeführt zum Unterschied von den einfachen dihydrirten Chinoxalinen, welche nach O. Fischer [1]) durch Eisenchlorid leicht in die Chinoxaline übergehen.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. O. Fischer für die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

1) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 24, 721.